

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08283529 A**

(43) Date of publication of application: **29.10.96**

(51) Int. Cl

C08L 57/00
B32B 27/06
B32B 27/16
C08F 2/46
C08L101/00
C09D 4/02
D21H 19/24

(21) Application number: **07085344**

(22) Date of filing: **11.04.95**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **TAKEMURA KIYOSHI**
KIDOKORO NAOTO

(54) **ACTIVE RADIATION-CURING RESIN
COMPOSITION FOR MATERIAL TO BE PRINTED
AND MATERIAL TO BE PRINTED**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an active radiation-curing resin composition for material to be printed which itself has a high gloss and is excellent in offset printability and increased in the gloss of a printing ink applied to material by mixing a specified cyclic resin with a radically polymerizable unsaturated compound and a drying oil.

CONSTITUTION: This composition comprises 5-45wt.% cyclic resin (A) having a 5-9C cyclic structure, 35-94wt.% unsaturated compound (B) having a radically polymerizable double bond, and 1-20wt.% drying oil. 100 pts.wt. composition comprising components A to C is mixed with 1-50 pts.wt. fine organic particles and/or fine

inorganic particles (D) to obtain a composition which can give an ink of improved set. In curing this composition by irradiation with ultraviolet light, it is desirable to add 0.1-20 pts.wt. photopolymerization initiator (E) per 100 pts.wt. component B thereto.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283529

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 10 月 29 日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 57/00 | LMH | | C 0 8 L 57/00 | LMH |
| B 3 2 B 27/06 | | | B 3 2 B 27/06 | |
| 27/16 | | | 27/16 | |
| C 0 8 F 2/46 | MDT | | C 0 8 F 2/46 | MDT |
| C 0 8 L 101/00 | L T B | | C 0 8 L 101/00 | L T B |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-85344

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 4 月 11 日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号

(72) 発明者 竹村 潔

千葉県佐倉市大崎台 1-27-1 A305

(72) 発明者 城所 直登

埼玉県上尾市西上尾第 1 団地 3-16-408

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び被印刷材料

(57) 【要約】

【構成】 炭素数 5～9 の環式構造を含む環式樹脂

(A) 5～45 重量%と、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) 35～94 重量%と、乾性油 (C) 1～20 重量%とを含む被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【効果】 本発明は、それ自体で高い光沢を有し、しかもオフセット印刷適性 (特にインキ転移性及びインキセツト性) に優れ、且つ、印刷したインキの光沢が高い、被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び該硬化性樹脂組成物から成る被印刷材料を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 5～9 の環式構造を含む環式樹脂 (A) 5～45 重量%と、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) 35～94 重量%と、乾性油 (C) 1～20 重量%とを含む被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 2】 環式樹脂 (A) と、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) と、乾性油

(C) からなる樹脂組成物 100 重量部に、更に有機微粒子及び／又は無機微粒子 (D) 1～50 重量部を含むことを特徴とする請求項 1 記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 3】 環式樹脂 (A) と、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) と、乾性油

(C) からなる樹脂組成物に、更に、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) 100 重量部に対し、光重合開始剤 (E) 0.1～20 重量部を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 4】 環式樹脂 (A) が、ロジン系樹脂、キシレン系樹脂、テルペン系樹脂、スチレン系樹脂又はフェノール系樹脂の中から選ばれた 1 つ以上の樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一つに記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 5】 環式樹脂 (A) の軟化点が 110℃～180℃であることを特徴とする請求項 4 記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 6】 不飽和化合物 (B) が環式構造をもつラジカル重合性化合物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一つに記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 7】 有機微粒子及び／又は無機微粒子 (D) が、該有機微粒子又は無機微粒子 0.5 g に対する、石油より分留した沸点 220～320℃の炭化水素 (日本石油株式会社製 AF ソルベント 6 号) の 180 秒後の動的濡れ浸透量が 0.02～5.0 g であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一つに記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 8】 被印刷材料がオフセット印刷により印刷され得るものであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一つに記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか一つに記載の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を活性エネルギー線で架橋させたことを特徴とする被印刷材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた強光沢を有し、且つオフセット印刷が可能な被印刷材料用の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び被印刷材料に関するもので

ある。

【0002】

【従来の技術】 従来、キャストコート紙と呼ばれる強光沢被塗紙は、顔料及びラテックスを主成分とする被塗物を紙上に塗布し、水を含んで可塑状態にあるうちに、加熱した鏡面仕上げ面を押しつけ、水をとばすと共に、表面を平滑にすることにより作られている。

【0003】 しかし強光沢被塗紙としては、未だに光沢が不十分であり、より光沢の高いものが要求されている。更に、裏面にも強光沢面を作ろうとすると、鏡面仕上げ面を押しつけた際に、水が裏面から蒸発する為、かえって裏面の光沢が低下してしまい、両面に強光沢被塗層を作り難い欠点があった。

【0004】 これらの欠点を改良する為に、水を含まない、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する化合物を主成分とする樹脂組成物を紫外線及び／又は電子線等の高エネルギー線で硬化させて被塗層を作成することが試みられ、強光沢被塗紙が得られるようになったが、依然としてオフセット印刷適性が不十分であった。

【0005】 また特開平 6-123097 号公報では、更に電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物と白色顔料とを用い、オフセット印刷適性の改良を試みているが、その光沢は未だ不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、それ自体で高い光沢を有し、しかもオフセット印刷適性 (特にインキ転移性及びインキセット性) に優れ、且つ、印刷したインキの光沢が高い、被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び被印刷材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、この様な状況に鑑み鋭意研究した結果、炭素数 5～9 の環式構造を主として含む環式樹脂 (A)、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) と乾性油 (C) を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いると、高い白紙光沢度を有し、しかもオフセット印刷適性 (即ち、インキ転移性及びインキセット性) に優れ、且つ、印刷したインキの光沢 (即ち、印後光沢度) が高い被印刷材料が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、炭素数 5～9 の環式構造を含む環式樹脂 (A) 5～45 重量%と、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) 35～94 重量%と、乾性油 (C) 1～20 重量%とを含む被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。

【0009】 また本発明は、環式樹脂 (A) と、ラジカル重合性不飽和 2 重結合を有する不飽和化合物 (B) と、乾性油 (C) からなる樹脂組成物 100 重量部に、更に有機微粒子及び／又は無機微粒子 (D) 1～50 重

量部を含むことを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。

【0010】本発明は、環式樹脂（A）と、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物（B）と、乾性油（C）からなる樹脂組成物に、更に、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物（B）100重量部に対し、光重合開始剤（E）0.1～20重量部を含むことを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。

【0011】本発明は詳しくは、環式樹脂（A）が、ロジン系樹脂、キシレン系樹脂、テルペン系樹脂、スチレン系樹脂又はフェノール系樹脂の中から選ばれた1つ以上の樹脂であることを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であり、特に環式樹脂（A）の軟化点が110℃～180℃であることを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。

【0012】また本発明は、本発明の不飽和化合物（B）が特に環式構造をもつラジカル重合性化合物であることを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であり、また本発明の有機微粒子及び／又は無機微粒子（D）が、特に該有機微粒子又は無機微粒子0.5gに対する、石油より分留した沸点220～320℃の炭化水素（日本石油株式会社製AFソルベント6号）の180秒後の動的濡れ浸透量が0.02～5.0gであることを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。

【0013】また本発明は、本発明で言う被印刷材料が特にオフセット印刷により印刷され得るものであることを特徴とする被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。また本発明は本発明の被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を活性エネルギー線で架橋させた被印刷材料をも含むものである。

【0014】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明で言う、環式樹脂（A）とは、分子内に炭素数5～9の環式構造を主として含む樹脂である。具体的には、ロジン系樹脂、クマロンインデン系樹脂、テルペン系樹脂、石油系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂等があり、その1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0015】ロジン系樹脂としては、ガム系ロジン、トール油系ロジン、ウッド系ロジン、水添ロジンメチルエステル、水添ロジンエチレングリコールエステル、水添ロジングリセリンエステル及び水添ロジンペンタエリスリトールエステル等の水素化ロジン誘導体、不均化ロジングリセリンエステル及び不均化ロジンペンタエリスリトールエステル等の不均化ロジン誘導体、

【0016】重合ロジングリセリンエステル及び重合ロジンペンタエリスリトールエステル等の重合ロジン誘導体、マレイン酸変性ロジングリセリンエステル及びマレ

イン酸変性ロジンペンタエリスリトールエステル等のマレイン化ロジン誘導体、ロジナルコール、ロジンのグリセリンエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステル等のエステル化ロジン誘導体、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性アルキッド樹脂等がある。

【0017】クマロンインデン系樹脂としては、クマロンインデン樹脂、脂環式クマロンインデン系樹脂等がある。テルペン系樹脂としては、 α -ピネン系樹脂、 β -ピネン系樹脂、ジテルペン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、炭化水素変性テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂等がある。

【0018】石油系樹脂としては、ナフサ分解生成物の蒸留により分離された沸点20～60℃の留分（C5留分）を主原料とし、カチオン重合して得た脂肪族系（C5系）石油樹脂、ナフサ分解生成物の蒸留により分離された沸点160～260℃の留分（C9留分）を主原料とし、カチオン重合して得た芳香族系（C9系）石油樹脂、C5留分とC9留分をカチオン共重合して得た脂肪族／芳香族系（C5／C9系）石油樹脂、

【0019】ジシクロペンタジエンを主原料として、熱重合又はカチオン重合して得たジシクロペンタジエン系石油樹脂、脂肪族系（C5系）石油樹脂、芳香族系（C9系）石油樹脂、脂肪族／芳香族系（C5／C9系）石油樹脂およびジシクロペンタジエン系石油樹脂を水素化反応により、残存二重結合を飽和炭化水素に変えた水添脂環式石油樹脂等がある。

【0020】フェノール系樹脂としては、アルキルフェノール樹脂、フェノールアルキッド樹脂等がある。キシレン系樹脂としては、キシレン樹脂、アルキルフェノール変性キシレン樹脂、フェノール変性キシレン樹脂等がある。スチレン系樹脂としては、三井石油化学株式会社製FTR6070、同FTR6080、同FTR6100、同FTR6110、同FTR6115、同FTR6125、同FTR7080、同FTR7100、同FTR7125等がある。

【0021】環式樹脂（A）の中でも、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂及びキシレン系樹脂が、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物（B）に溶解又は分散させて使用する際に取扱いが容易であるため特に好ましく用いられる。これらロジン系樹脂、テルペン系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂及びキシレン系樹脂の中から選ばれた1つ以上の樹脂を用いれば良い。

【0022】更に、環式樹脂（A）として、軟化点が110℃～180℃のものをを用いると、インキのセット性の向上に有効である。110℃より低いものは、インキのセット性の向上が不十分になり、180℃より高いものは、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物（B）に溶解又は分散させて使用する際の取扱いが困難になる。

【0023】本発明のラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)としては、ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)とラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)がある。ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)は、活性エネルギー線照射により、単独で、良好な機械的物性、耐薬品性等の塗膜物性を示すものである。分子量が、500以上のものが一般的に用いられる。

【0024】一方、ラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)は、ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)の粘度調節、あるいは、架橋度の調節のために用いるものである。分子量は500より小さい。

【0025】ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)とラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)は、一般的には、ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)30~100重量%、ラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)0~70重量%の割合で用いる。

【0026】しかしながら、環状構造や、水酸基、カーバメート基、アミド基等の極性基を持つラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)は、活性エネルギー線照射により、単独で、良好な機械的物性、耐薬品性等の塗膜物性を示す為、ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)を用いず、単独で用いることができる。特に、粘度が低い樹脂組成物が必要な場合は、環状構造や水酸基、カーバメート基、アミド基等の極性基を持つラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)を単独で用いることが好ましい。

【0027】ラジカル重合性不飽和2重結合を有するプレポリマー(B1)としては、例えば、(B11)エポキシ(メタ)アクリレート；例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型及びフェノールノボラック型等のエポキシ樹脂やエポキシ化大豆油、エポキシ化ロジン、エポキシ化ポリブタジエン等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応物、

【0028】(B12)ポリエステル(メタ)アクリレート；例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のジオール成分とコハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の2塩基酸からなるポリエステルジオールの(メタ)アクリレート、前記ジオール成分と2塩基酸とε-カプロラクトン又はバレロラクトンからなるラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレート等、

【0029】(B13)ポリカーボネート(メタ)アクリレート；例えば、1,6-ヘキサジオールをジオール成分としたポリカーボネートジオールの(メタ)アク

リレート等、

【0030】(B14)ポリウレタン(メタ)アクリレート；例えば、ポリオール化合物と有機ジイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとを実質的にイソシアネート基を含まない所まで反応せしめることによって得られるものである。

【0031】ここで、ポリオール化合物の代表的なものとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン等のポリオール

【0032】、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、プロピレン変成ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、前記ポリオール又はポリエーテルポリオール、又は、

【0033】前記ポリオールにε-カプロラクトン又はバレロラクトンが付加した化合物等をアルコール成分とし、一方、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの二塩基酸又はその無水物を酸成分とするポリエステルポリオール及び前記ポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールをアルコール成分としてなるポリカーボネートポリオール等がある。

【0034】(B15)ポリエーテルポリオール(メタ)アクリレート；ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、プロピレン変成ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールの(メタ)アクリレート、

【0035】(B16)ポリブタジエン(メタ)アクリレート；1,2-ポリブタジエン、t-1,4-ポリブタジエン、c-1,4-ポリブタジエン骨格を含む(メタ)アクリレート。例えば、エポキシ化ポリブタジエンと(メタ)アクリル酸との反応物、ポリブタジエンポリオールと有機ジイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとの反応物、ポリブタジエンポリオールの(メタ)アクリレート等がある。

【0036】(B17)シリコーン(メタ)アクリレート；ポリシロキサン骨格を含む(メタ)アクリレート。例えば、エポキシ化ポリシロキサンと(メタ)アクリル酸との反応物、ポリシロキサンポリオールと有機ジイソシアネートとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとの反応物、ポリシロキサンポリオールの(メタ)アクリレート等がある。

【0037】(B18)メラミン(メタ)アクリレート；メラミン骨格を持つ(メタ)アクリレート。

(B19)フォスファゼン(メタ)アクリレート；フォスファゼン骨格を持つ(メタ)アクリレート。

(B18) アクリル共重合体へ(メタ)アクリロイル基を導入したもの;

【0038】(B19) ポリブタジエンや不飽和ポリエステル化合物等の主鎖および側鎖に不飽和結合を有する化合物;

(B20) アリル基、ビニル基、ビニルエーテル基、マレイミド基、(メタ)アクリルアミド基等のラジカル重合性2重結合を有する化合物;

(B21) チオール化合物、アミノ化合物等のラジカル付加反応を起こす化合物などが挙げられる。これらは、それぞれの要求物性を満足するように、適宜選択して用いられ、通常分子量が500~30,000程度のものを単独又は混合して用いる。

【0039】また、ラジカル重合性を有するモノマー(B2)としては、分子量500未満のもので、塊状もしくは液状のラジカル重合もしくはラジカル付加反応が可能な化合物が挙げられ、例えば(メタ)アクリル化合物、不飽和ポリエステル化合物、ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、マレイミド化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、チオール化合物、アミノ化合物などが挙げられる。

【0040】なかでも(メタ)アクリル化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物は、反応性が高いため、好ましい。ラジカル重合性不飽和2重結合を有するモノマー(B2)としては、例えば、

【0041】(B-21) 単官能(メタ)アクリレート; メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、

【0042】2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、イソドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソトリデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、イソペンタデシル(メタ)アクリレート、

【0043】イソミリスチル(メタ)アクリレート、イソバルミチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ネニル(メタ)アクリレート、ネオリジル(メタ)アクリレート、ファルネジル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ペヘニル(メタ)アクリレート、トランス-2-ヘキセン(メタ)アクリレート等の炭化水素系単官能(メタ)アクリレート類;

【0044】カルビトール(メタ)アクリレート、ブト

キシエチル(メタ)アクリレート等のアルキル基置換ポリアルキレングリコール単官能(メタ)アクリレート類; シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、ビスシクロヘプチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ビスシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデシル(メタ)アクリレート、

10 【0045】ビスシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ノルボルネニル(メタ)アクリレート、ビスシクロオクタニル(メタ)アクリレート、トリシクロヘプタニル(メタ)アクリレート、コレステロイド骨格置換(メタ)アクリレート等の脂環構造を持つ単官能(メタ)アクリレート類;

【0046】ベンジル(メタ)アクリレート; フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のアルキル置換(又は無置換)フェノキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート; ポリアルキレングリコールのアクリル酸安息香酸エステル; アリル(メタ)アクリレート、メタリル(メタ)アクリレート;

20 【0047】グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート類;

【0048】ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアミノ基含有(メタ)アクリレート類; (メタ)アクリル酸等の酸基含有(メタ)アクリレート類;

30 【0049】(B-22) 多官能(メタ)アクリレート; エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ(1,2-ブチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類;

40 【0050】1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートの炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート類;

50 【0051】ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサ

ド及び／又はブチレンオキシドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート；ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；

【0052】ビスフェノールA、F、S等のビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA、F、S等の水添ビスフェノール類のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA、F、S等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、

【0053】水添トリスフェノール類のジ（メタ）アクリレート、水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、p、p'-ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、水添p、p'-ビフェノール類のジ（メタ）アクリレート、水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、p、p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、

【0054】カヤラッドR684（日本化薬株式会社製）等のジシクロペンタン系ジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシ（メタ）アクリレート等の環状構造を持つ多官能（メタ）アクリレート類；

【0055】トリメチロールプロパンのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、グリセリンのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート等のトリオール、テトラオール、ヘキサオール等の多価アルコールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート類；

【0056】トリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド等の環状エーテル化合物又はε-カプロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ（メタ）アクリレート、グリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド等の環状エーテル化合物又はε-カプロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ（メタ）アクリレート、

【0057】ペンタエリスリトール1モルに1モル以上

のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド等の環状エーテル化合物又はε-カプロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド等の環状エーテル化合物又はε-カプロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ（メタ）アクリレート、

【0058】ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド等の環状エーテル化合物又はε-カプロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、又はポリ（メタ）アクリレート等のトリオール、テトラオール、ヘキサオール等の多価アルコールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート類；

【0059】（B-23）ハロゲン原子をもつ（メタ）アクリレート；2，3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性テトラブロモビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等の臭素原子を持つ（メタ）アクリレート；

【0060】トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、ヘキサデカフルオロニル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、

【0061】3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-8-メチルデシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のフッ素原子をもつ（メタ）アクリレート；

【0062】（B-24）（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミドのアルキルエーテル化合物等の（メタ）アクリルアミド類；

【0063】（B-25）1，2-二置換エチレン化合物；N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、

10

20

30

40

50

N, N' -m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド類；ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジイソプロピルマレート、ジブチルマレート、ジ（2-エチルヘキシル）マレート、モノメチルマレート、モノブチルマレート、モノ（2-エチルヘキシル）マレート等のマレイン酸エステル類；

【0064】ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジイソプロピルフマレート、ジブチルフマレート、ジイソブチルフマレート、ジsec-ブチルフマレート、ジ（2-エチルヘキシル）フマレート等のフマル酸エステル類；ジメチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ（2-エチルヘキシル）イタコネート、モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート等のイタコン酸エステル類；リモネン、シクロヘキセン；

【0065】（B-26）ビニルエーテル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、

【0066】アリルビニルエーテル、メタリルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等モノビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル（I. S. P. 社製のラビキュアーDVE-3）、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、

【0067】ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、1, 3-ブチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、テトラメチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、ヘキサメチレングリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル又はジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、ジビニルエーテル又はトリビニルエーテル、グリセリンモノビニルエーテル、

【0068】ジビニルエーテル又はトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールモノビニルエーテル、ジビニルエーテル又はトリビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル（I. S. P. 社製のラビキュアーCHVE）、ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド付加物のモノビニルエーテル

【0069】又はジビニルエーテル、トリメチールプロ

パン1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド付加物のモノビニルエーテル、ジビニルエーテル又はトリビニルエーテル、ビスフェノールA 1モルに1モル以上のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド付加物のモノビニルエーテル、ジビニルエーテル等のビニルエーテル類；ジアリルフタレート、シアヌル酸トリアリル等のアリル化合物類；

10 【0070】（B-27）芳香族置換ビニルモノマー スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン；

（B-28）カルボン酸ビニルモノマー 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、オクチル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アジピン酸ビニル、（メタ）アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、ケイ皮酸ビニル等のカルボン酸ビニル類；

20 【0071】（B-29）シアノ基及び窒素原子をもつビニルモノマー

アクリロニトリル、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルカプロラクタム；

【0072】（B-30）エポキシ（メタ）アクリレート；例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル、脂肪族ジグリシジルエーテル、脂肪族モノグリシジルエステル、脂肪族ジグリシジルエステル、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応物、

30 【0073】（B-31）ポリエステル（メタ）アクリレート；例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール成分とコハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の2塩基酸からなる低分子量ポリエステルジオールの（メタ）アクリレート、前記ジオール成分と2塩基酸と ϵ -カプロラクトン又はバレロラクトンからなる低分子量ラクトン変性ポリエステルジオールの（メタ）アクリレート、

40 【0074】（B-32）ポリカーボネート（メタ）アクリレート；例えば、1, 6-ヘキサジオールをジオール成分とした低分子量ポリカーボネートジオールの（メタ）アクリレート等、

（B-33）ポリウレタン（メタ）アクリレート；例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート1モルとフェニルイソシアネート1モルとの反応生成物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート1モルとn-ブチルイソシアネート1モルとの反応生成物等；

50 【0075】（B-34）シリコン（メタ）アクリレート；ポリシロキサン骨格を含む（メタ）アクリレー

ト。例えば、低分子量エポキシ化ポリシロキサンと（メタ）アクリル酸との反応物、低分子量ポリシロキサンモノ（ポリ）オールと有機モノ（ジ）イソシアネートとヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとの反応物、低分子量ポリシロキサンポリオールの（メタ）アクリレート等がある。

【0076】（B-35）メラミン（メタ）アクリレート；東亜合成株式会社製アロニックスM215、M315、M325等のメラミン骨格を持つ（メタ）アクリレート、

（B-36）フォスファゼン（メタ）アクリレート；ヘキサキス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕シクロトリホスファゼン等のフォスファゼン骨格を持つ（メタ）アクリレート等がある。

【0077】ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物（B）としては、2つ以上のラジカル重合性不飽和2重結合を有する化合物を用いることが好ましい。ラジカル重合性不飽和2重結合を1つ有する化合物のみを用いた場合、硬化性が不十分である。

【0078】特に、環状構造を持つ多官能（メタ）アクリレート類を用いると、硬化性が良く、且つ、インキのセット性も向上するので好ましい。環状構造としては、例えば、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ジシクロペンタン環、ジシクロペンテン環、トリシクロデカン環、ナフタレン環、フルオレン環、トリアジン環、1, 3-ジオキサラン環、1, 3-ジオキサン環、1, 4-ジオキサン環等がある。

【0079】環状構造を持つ多官能（メタ）アクリレート類は、例えば、環状構造をもつジオール化合物、ジチオール化合物又はジアミン化合物に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、炭素数12~28の α オレフィンオキシド、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、

【0080】ステアリルグリシジルエーテル、トリフロプロペンオキシド、オキセタン、3, 3-ビス（クロロメチル）-オキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のアルキレンオキシド類等の環状エーテル化合物や、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、

【0081】メチルバレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物から選ばれる1種以上の化合物を反応させて得られるジオール化合物を、公知の方法により（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリル酸クロリド等を用い（メタ）アクリル化すること等により得ることができる。

【0082】環状構造を持つ多官能（メタ）アクリレート化合物としては、米国サートマー社製SR-349、日本化薬株式会社製カヤラッドR550、同R551、同712、同HBA-024E、同HBA-240P、新中村化学株式会社製NKエステルA-BPE-10、同A-BPP-3、共栄社化学株式会社製ライトエステルBP-2PA、同BP-4PA、

【0083】東亜合成株式会社製アロニックスM205等のビスフェノールA、F、S等のビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート。水添ビスフェノール類のジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート。

【0084】トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、水添トリスフェノール類のジ（メタ）アクリレート、水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、等のトリスフェノール系ジ（メタ）アクリレート。p, p'-ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート、水添p, p'-ビフェノール類のジ（メタ）アクリレート、水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート等のビフェノール系ジ（メタ）アクリレート。

【0085】p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート等のジヒドロキシベンゾフェノン系ジ（メタ）アクリレート。東亜合成株式会社製アロニックスM6100、M6250、M6200、M6500等のフタル酸系ジ（メタ）アクリレート。日本化薬株式会社製カヤラッドR684等のジシクロペンタン系ジ（メタ）アクリレート。東亜合成株式会社製アロニックスM215等のイソシアヌレート系ジ（メタ）アクリレートなどがある。

【0086】乾性油（C）としては、ひまし油、ココヤシ油、綿実油、ニシン油、アマニ油、アマニ油スタンド油、パーム油、落花生油、ナタネ油、ベニバナ油、イワシ油、大豆油、桐油等がある。天然の脂肪酸を化学的に処理、変性したり、石油化学合成により得た合成乾性油でも良い。

【0087】合成乾性油としては、脱水ひまし油、乾性油に無水マレイン酸を付加させたマレイン化油、例えば、大豆油と桐油、アマニ油と桐油等の2種類以上の原料を熱重合させて得た共重合油、スチレンと乾性油から得たスチレン化油、シクロペンタジエンと乾性油から得たシクロペンタジエン共重合油、石油精製中、石油系炭化水素から、オレフィン、ジオレフィン等の不飽和成分を取り出した石油系合成乾性油等がある。

【0088】更に、不飽和脂肪酸とアルコールを化学的に反応させたものでも良い。これらの不飽和脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、リシル酸等があり、アルコールとしては、

グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスルトール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等がある。不飽和脂肪酸エステルとしては、リノール酸グリセリド、リノレン酸グリセリド、オレイン酸グリセリド等がある。

【0089】環式樹脂(A)と、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)と、乾性油(C)とは、環式樹脂(A)5~45重量%、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)35~94重量%、乾性油(C)1~20重量%の割合で用いることが好ましい。環式樹脂(A)が5重量%より少ないと、インキのセット性が不十分であり、また45重量%より多いと、活性エネルギー線による硬化性が不十分になる。

【0090】乾性油(C)は1重量%より少なくては、インキセット性の向上が不十分であり、20重量%より多いと活性エネルギー線による硬化性が不十分になる。ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)は、35重量%より少ない量では、活性エネルギー線による硬化性が不十分になる。

【0091】環式樹脂(A)と、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)と、乾性油(C)とからなる樹脂組成物100重量部に、更に有機微粒子及び/又は無機微粒子(D)1~50重量部を加えると、インキのセット性が向上する。有機微粒子及び/又は無機微粒子(D)が、1重量部より少なくては、インキセット性の向上が不十分であり、50重量部より多いと光沢が低下する。

【0092】有機微粒子及び/又は無機微粒子(D)としては、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカパール、ガラスパールなどがある。

【0093】また無機充填剤に、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤およびジルコネート系カップリング剤等を添加、反応させる等の方法により、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、チオール基、アミド基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等の官能基を持たせてもかまわない。

【0094】有機微粒子としては、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン・メラミン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル共重合体、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹

脂、ナイロン12、ナイロン11、

【0095】ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等がある。有機充填剤は、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、チオール基、アミド基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などの官能基を有していてもかまわない。

【0096】本発明で言う動的濡れ浸透量は、協和界面科学株式会社製のFACE粉体動的濡れ現象一浸透速度記録計PHW形により測定したものである。動的濡れ浸透量は、同じ化学組成の有機微粒子又は無機微粒子

(D)であっても、粒子径、表面積、表面処理状態等により異なる。

【0097】即ち、本発明に用いられる有機微粒子及び/又は無機微粒子(D)としては、協和界面科学株式会社製のFACE粉体動的濡れ現象一浸透速度記録計PHW形により、石油より分留した沸点220~320℃の炭化水素(日本石油株式会社製AFソルベント6号)を溶媒として測定した、該有機微粒子又は無機微粒子0.

5gに対する180秒後の動的濡れ浸透量が、0.02~5.0gのものが好ましい。

【0098】該有機微粒子又は無機微粒子0.5gに対する180秒後の動的濡れ浸透量が0.02gより小さいものでは、インキセット性が悪く、5.0gより大きいものでは、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)等と混合する際に粘度が増加し取扱いが難しくなる。

【0099】180秒後の動的濡れ浸透量が0.02~5.0gである、有機微粒子及び/又は無機微粒子

(D)としては、二酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、雲母、硫酸バリウム、ゼオライト等がある。

【0100】本発明の樹脂組成物の硬化手段として、紫外線を用いる場合には、光重合開始剤(E)を該樹脂組成物中に更に添加することが好ましい。光重合開始剤の添加量は、該樹脂組成物に含まれるラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。20重量部より多くては、塗膜内部へ紫外線が透過するのを妨げ、硬化が不十分となる。

【0101】光重合開始剤(E)としては、光により分子内で結合が開裂して活性種を生成するものと、分子間で水素引き抜き反応をおこして活性種を生成するものの2種類に大別できる。

【0102】前者の例として、例えば、ジエトキシアセトフェノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパ

ン-1-オン (チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルホリノフェニル) -ブタノン2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (メルク社製「ダロキュア1173」)、

【0103】1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」)、1- (4-イソプロピルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン (メルク社製「ダロキュア1116」)、ベンジルジメチルケタール (チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」)、オリゴ {2-ヒドロキシ-2-メチル-1-「4- (1-メチルビニル) フェニル」プロパン} (ラムベルティ社製エサキューア-KIP100)、

【0104】4- (2-アクリロイル-オキシエトキシ) フェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン (チバ・ガイギー社製「ZLI3331」等のアセトフェノン系、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンとの混合物 (チバ・ガイギー社製「イルガキュア500」)、

【0105】2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド (BASF社製「ルシリンTPO」)、ビスアシルホスフィンオキシサイド (チバガイギー社製「CGI1700」) 等のアシルホスフィンオキシサイド系、ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、3, 3', 4, 4', -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂社製BTB) 等がある。

【0106】後者の例としては、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、2-イソプロピルチオキサントン、

【0107】2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン系、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノンなどがある。

【0108】本発明の樹脂組成物に紫外線照射して硬化させる場合、光重合開始剤 (E) の添加だけでも硬化するが、硬化性をより向上させるために、光増感剤を併用することが好ましい。かかる光増感剤としては、例え

ば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸 (2-ジメチルアミノ) エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸 (n-ブトキシ) エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミン類がある。

【0109】光増感剤の配合量は、該樹脂組成物中のラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物

(B) 100重量部に対し、0.01~20重量部。好ましくは0.05~10重量部である。20重量部より多くては、塗膜内部へ紫外線が透過するのを妨げ、硬化が不十分となる。

【0110】更に必要に応じ、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、増粘剤・タレ防止剤、カップリング等の密着向上剤、熱安定剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、帯電防止剤等を用いて良い。顔料、染料としては、溶解性に優れるため油性染料が適しているが、どのような顔料、染料でも特に限定されない。

【0111】酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、プロピオン酸ステアリル-β- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)、n-オクタデシル-3- (4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) プロピオネート、ジステアリル (4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチル) ベンジルマロネート、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

【0112】4, 4'-チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N, N'-ビス-3- (3', 5') -ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシフェニル) プロピオニルヘキサメチレンジアミン、1, 6-ヘキサンジオールビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス- [3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレン-ビス- [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、

【0113】3, 9-ビス {1, 1-ジメチル-2-β- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニロキシ} エチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、2, 2'-エチリデン-ビス- (2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4

ーヒドロキシー5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

【0114】テトラキスメチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオナートメタン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシハイドロシナモイロキシル)エチル]イソシアヌレート、トリス-(4-*t*-ブチル-2, 6-ジ-メチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等のフェノール系酸化防止剤、

【0115】ジラウリルチオジプロピオナート、ジミリスチルチオジプロピオナート、ジステアリルチオジプロピオナート等の硫黄系酸化防止剤、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルイシデシル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、亜リン酸4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジトリデシル)、亜リン酸環状ネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)等のリン系酸化防止剤等がある。これらの中でもフェノール系酸化防止剤が、特に好ましい。

【0116】酸化防止剤の配合量は、前記(A)成分のラジカル重合性化合物100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部である。光安定化剤としては、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、

【0117】コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシルエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、1-[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、

【0118】1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートの混合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-{2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカシ}ジエチル-1, 2, 3, 4-ブ

タンテトラカルボキシレートの混合物、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等のヒンダードアミン系光安定剤がある。

【0119】ヒンダードアミン系光安定剤は、1種で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。光安定化剤の配合量は、前記(A)成分のラジカル重合性化合物100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部である。

10 【0120】紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロロベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラジヒドロキシベンゾフェノン、

20 【0121】2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルフォベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-クロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

30 【0122】2(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジブチルフェニル)-6-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、

【0123】フェニルサリチル酸エステル、パラ-*t*-ブチルフェニルサリチル酸エステル、パラ-*o*-クチルフェニルサリチル酸エステル等のフェニルサリチル酸エステル系紫外線吸収剤、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、

40 【0124】2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル-(2, 2'-チオビス-(4-*t*-オクチル)-フェノレート)-*n*-ブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカーバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェート等の金属錯塩系紫外線吸収剤、レゾルシノールモノベンゾエート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ、3-フェニルシナメート等のその他の紫外線吸収剤等がある。

50 【0125】これらの内でも、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の添加量は、前記(A)成分のラジカル重合性化合物100重量部に対して、0.

1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部である。

【0126】連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、エチルメルカプトアセテート、ブタンジオールジチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)、トリエチレングリコールジメルカプタン等がある。

【0127】可塑剤としては、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジイソデシル等のアジピン酸系化合物、アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)等のアゼライン酸系化合物、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジイソデシル、ブチルフタルイルブチルグリコレート等のフタル酸系化合物、ジオクチルセバケート等のセバシン酸系化合物、

【0128】トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)等のトリメリット酸系化合物、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸系化合物、エポキシ化大豆油、中分子量ポリエステル、塩素化パラフィン等がある。

【0129】非反応性化合物としては、n-ドコサン、2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン、エイコサン、α-ファルネセン、スクアラン、スクアレノ、n-ドデシルシクロヘキサン、ステアシルシクロヘキサン、n-ドデシルベンゼン、o-ターフェニルおよびm-ターフェニル、石油より分留した沸点220～320℃の炭化水素(3号ソルベント、4号ソルベント、5号ソルベント、6号ソルベント、0号ソルベントH、日本石油株式会社製AFソルベント4号、同5号ソルベント、同6号ソルベント、同7号ソルベント)等がある。

【0130】環式樹脂(A)、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)と乾性油(C)からなる樹脂組成物100重量部に、非反応性化合物0.1～50重量部を加えると、インキのセット性が向上する。非反応性化合物は、0.1重量部より少なくても、インキセット性の向上が不十分で、50重量部より多いと、光沢が低下してしまう。非反応性化合物としては、石油より分留した沸点220～320℃の炭化水素が好ましい。

【0131】熱重合開始剤としては、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4'-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレーレート、ジクミルパーオキシド等の過酸化物類、7-アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物類、テトラメチルチウラムジスルフィド等がある。

【0132】嫌気重合開始剤として、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド等がある。嫌気重合の重合促進剤としては、ジベンゼンスル

ホンアミド、3級アミン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン等がある。嫌気重合開始剤の使用量は、樹脂組成物中、0.05～5重量%、特に好ましくは、0.1～3重量%である。嫌気重合の重合促進剤の使用量は、樹脂組成物中、0.1～10重量%、特に好ましくは、0.5～5重量%である。

【0133】重合禁止剤としては、キノン類、ニトロソ類、イオウ化合物等がある。例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-ベンゾキノン、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、tert-ブチルハイドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン等がある。

【0134】環式樹脂(A)、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)と乾性油(C)からなる樹脂組成物100重量部に、重合禁止剤0.001～5重量部を加えると、樹脂組成物の放置安定性が向上する。重合禁止剤が、0.001重量部より少なくても、放置安定性の向上が不十分であり、5重量部より多いと、活性エネルギー線による硬化性が低下してしまう。重合禁止剤としては、特にキノン類、ニトロソ類が有効である。

【0135】カップリング剤としては、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルジアクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、

【0136】イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート等のチタネート系カップリング剤;アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤;アセチルアセトン・ジルコニウム錯体等のジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。

【0137】難燃剤としては、リン酸トリクレジル、リン酸クレジルフェニル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル類、リン酸トリス(クロロエチル)、リン酸トリス(2,3-ジクロロプロピル)、リン酸トリス(2,3-ジブromoプロピル)、リン酸2,3-ジブromoプロピル-2,3-ジクロロプロピル等のハロゲン化リン酸エステル類、塩素化パラフィン、ペルククロペンタシクロデカン、

【0138】ヘキサブromoシクロドデカン、ヘキサブromoベンゼン、テトラブromoビスフェノールA誘導体、デカブromoビスフェニルエーテル等の低分子量ハロゲン化合物類、塩素化ポリエチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリベンジルアクリレート、臭素化ポリフェニレンオキシド等の高分子量ハロゲン化合物類、臭素化エポキシ、臭素化フ

エノール、臭素化フェニル（メタ）アクリレート、臭素化スチレン、テトラブロモ無水フタル酸、

【0139】臭素化フタル酸ジアリル、クロロエンド酸等の反応型ハロゲン化物類、含リンポリオール、含リンポリオールのポリウレタン、3酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酸化スズ、メタホウ酸バリウム、赤リン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機物類がある。

【0140】帯電防止剤としては、カチオン系帯電防止剤、高級脂肪酸の金属塩、高級アルコール硫酸エステル塩、 α -オレフィンの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩のアニオン系帯電防止剤、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸ジエタノールアミド、ブルニック型ノニオン界面活性剤等のノニオン系帯電防止剤、アミノ酸型界面活性剤、ペタイン型界面活性剤、ウルトラボン型界面活性剤等の両性系帯電防止剤がある。

【0141】ラジカル重合性不飽和2重結合を持つ帯電防止剤を用いると、塗膜表面に位置する帯電防止剤が水等で流されことなく、永久的に帯電防止能を付与でき、有効である。ラジカル重合性不飽和2重結合を持つ帯電防止剤としては、ポリエチレングリコールモノ

（ジ）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールモノ（ジ）（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコール鎖をもつ不飽和化合物類、（メタ）アリアルスルホン酸ナトリウム（カリウム又は、アンモニウム）、

【0142】ビニルスルホン酸ナトリウム（カリウム又は、アンモニウム）、p-スチレンスルホン酸ナトリウム（カリウム又は、アンモニウム）、（メタ）アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ナトリウム（カリウム又は、アンモニウム）スルホプロピル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基を持つ不飽和化合物類、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアA229E等のリン酸基を持つ不飽和化合物類、

【0143】N-（ビニルベンジル）タウリン、N-（イソプロペニルベンジル）タウリン、N-（2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル）タウリン等の両性構造を持つ不飽和化合物類、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの塩化メチレン塩等の4級アンモニウム塩基を持つ不飽和化合物類等がある。

【0144】環式樹脂（A）と、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物（B）と、乾性油（C）とからなる樹脂組成物100重量部に、帯電防止剤0.1～50重量部を加えると、帯電防止性が付与できる。帯電防止剤は、0.1重量部より少なくても、帯電防止

性能が不十分であり、また50重量部より多いと、耐水性が低下する。

【0145】本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、紙、合成紙、不織布、熱可塑性樹脂シート（フィルム）、セラミックシート、金属蒸着シート（フィルム）、金属箔、金属板等、更にこれらの組み合わせによる多層構成によりなる複合シート等の基材に、塗布、ラミネートあるいは印刷して用いられる。

【0146】また、基材は印刷機に適応して可能であれば、シート状、板状、その他の形態等、特に限定されるものではない。更に、基材を用いず、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、シートあるいはフィルム等の印刷機に適応可能な形態に加工して用いることができる。

【0147】塗布用機器としては、スプレー塗装機、バーコーター、スクイズロールコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、ホイールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ブラシコーター、浸漬コーター、カーテンコーター、トランスファーコーター、ファウンテンコーター、スロットダイコーター、スピナー等がある。印刷機としては、スクリーン印刷機、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、オフセット印刷機等を用いることができる。

【0148】本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いて作る硬化樹脂層の厚みは0.5 μ m以上が好ましい。0.5 μ mより薄いと、インキセツ性が付与できない。即ち、基材の表面の凹凸が大きい場合には、硬化樹脂層の厚みが薄いと、凹凸の影響を受け、光沢が低くなる。例えば、上質紙に直接塗布する場合、硬化樹脂層の厚みは2 μ m以上が好ましい。

【0149】活性エネルギー線を照射する場合は、

（1）直接、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に照射をしても良いし、（2）活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に、フィルム、ガラス、セラミックス又は金属等を接触させ、このフィルム、ガラス、セラミックス又は金属等を介して照射しても良いし、（3）活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に、フィルム、ガラス、セラミックス又は金属等を接触させ、このフィルム、ガラス、セラミックス又は金属等とは異なった側から照射しても良い。

【0150】照射後、このフィルム、ガラス、セラミックス又は金属等を剥せば、フィルム、ガラス、セラミックス又は金属等の表面を反映した硬化樹脂面が得られる。特に、ステンレススチール、銅、クローム等の材質で鏡面仕上げをした平滑面を用いると、高光沢塗面が得られ、好ましい。

【0151】活性エネルギー線を照射する雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス置換雰囲気が好ましいが、大気中で照射しても、硬化性に問題がなければ、差し支えない。活性エネルギー線を照射する前に、赤外線ヒーター等により、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物層を加温したり、活性エネルギー線を照射後、赤外線ヒーター等により、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物硬化層を加温することは、硬化を速く終了させるために有効である。

【0152】ここで用いる活性エネルギー線とは、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線、マイクロ波、高周波等を言うが、ラジカル性活性種を生成させ得るならば、いかなるエネルギー種でも良く、可視光線、赤外線、レーザー光線でもよい。紫外線を発生するものとしては、例えば超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀キセノンランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザー、アルゴンレーザーなどがある。

【0153】本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物から成る硬化樹脂層は、特に、酸化重合タイプのインキの乾燥に好ましく、オフセット印刷用に好適である。グラビア、フレキソ、スクリーン等他の印刷方法にも良好な印刷適性を示す。また、熱転写方式、インクジェット方式、OPCによる乾式トナー方式等の記録方法にも、良好な印刷適性を示す。特に、ワックス熱転写方式の記録用紙として、好適である。

【0154】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、「%」及び「部」は、「重量%」及び「重量部」を表す。

【0155】（実施例1～8）表1および表2に示す組成で各原料をホモミキサーで配合し、本発明及び比較用の樹脂組成物を調製した。次いで、ウレタンラテックスを用いてサイズプレス処理した秤量 104 g/m^2 の上質紙に、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに、パーコートにより塗布し、塗布側から下記条件で電子線を照射し、被印刷材料

(1)～(8)及び(比較1)～(比較3)を得た。評価結果を表3及び表4に示す。

【0156】（電子線照射条件）

電子線照射装置；米国ESI株式会社製 低エネルギー電子線照射装置

加速電圧； 175 kV

雰囲気；酸素濃度 500 ppm の窒素置換した雰囲気

【0157】（実施例9）表2に示す組成で各原料をホモミキサーで配合し樹脂組成物を調製した。次いで、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルムにパーコートにより $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のOPPフィルムをラ

ミネートし、下記条件で紫外線をOPPフィルムを透過して照射した。照射後、OPPフィルムを剥し、被印刷材料(9)を得た。評価結果を表4に示す。

【0158】（紫外線照射条件）

紫外線照射装置；アイ・グラフィックス株式会社製コンベアー付紫外線照射装置

ランプ；アイ・グラフィックス株式会社製 120 W/cm 高圧水銀ランプ

照射条件；ランプ高さ 15 cm 、コンベアー速度 30 m/分

【0159】表1および表2中の、炭素数5～9の環式構造を含む環式樹脂(A)、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)、乾性油(C)、有機微粒子及び/又は無機微粒子(D)、光重合開始剤(E)及び添加剤は、それぞれ以下の通りである。

【0160】A-1：ロジン変性フェノール樹脂、ベッカサイト1126HV（大日本インキ化学工業株式会社製）、軟化点 160°C

A-2：マレイン化ロジン、ペンタリン4740（理化学ハルキュレス株式会社製）、軟化点 $115\sim 125^\circ\text{C}$

【0161】A-3：重合ロジンエステル、ペンセルD-125（荒川化学株式会社製）、軟化点 $120\sim 130^\circ\text{C}$

A-4：特殊ロジンエステル、スーパーエステルガムA-125（荒川化学株式会社製）、軟化点 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 以上

A-5：アルキルフェノール樹脂、タマノル100S（荒川化学株式会社製）、軟化点 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 以上、

【0162】A-6：変性キシレン樹脂、ニカノールHP-120（三菱ガス化学株式会社製）、軟化点 $125\sim 135^\circ\text{C}$

A-7：スチレン系樹脂、FTR6110（三井石油化学株式会社製）、軟化点 110°C

A-8：テルペンフェノール共重合体、YSポリスターT115（ヤスハラケミカル株式会社製）、軟化点 115°C

【0163】A-9：キシレン樹脂、ニカノールH-80（三菱ガス化学株式会社製）、液状物質

B-1：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、カララッドR-684（日本化薬株式会社製）

C-1：N/Bあまに油（日清製油株式会社製）

【0164】D-1：二酸化珪素、ファインシールX-40（トクヤマ社製）

AFソルベント6号（日本石油株式会社製）の180秒後の動的濡れ浸透量が 0.5 g 当たり 0.20 g であった。なお、動的濡れ浸透量は、協和界面科学株式会社製FACE 粉体動的濡れ現象-浸透速度記録計 PHW 形により測定した。

【0165】D-2：水酸化マグネシウム、水酸化マグ

ネシウム10A(神島化学社製)、AFソルベント6号(日本石油社製)の、180秒後の動的濡れ浸透量が、0.5g当たり、0.03gであった。

D-3:硫酸バリウム、沈降性硫酸バリウムBF-21(堺化学社製)AFソルベント6号(日本石油社製)の、180秒後の動的濡れ浸透量が、0.5g当たり、0.15gであった。

【0166】E-1:イルガキュアー184(チバガイギー社製)

F-1:AFソルベント6号(日本石油社製)

【0167】また、実施例および比較例の硬化性、白紙光沢度、印刷適性(インキセツ性)、印刷適性(インキ転移性密着性)、印刷適性(印後光沢の評価)は、以下の方法で行った。

【0168】(1)硬化性;電子線又は紫外線で照射し、塗布表面が、タックフリーで且つ、爪で傷がつかなくなるために、必要な照射量を測定した。即ち、EB照射量は、米国ESI株式会社製低エネルギー電子線照射装置の計器により測定し、UV照射量は、工業用UVチェッカーUVR-T37(トプコン社製)により測定した。

【0169】(2)白紙光沢度;JIS-Z 9741に準じ、携帯用光沢計GMX-202型(村上色彩技術研究所製)を用い、60°/60°の光沢度を測定した。測定値において、75以上のものを本発明による高光沢とし、75未満は、高光沢でないとした。

【0170】(3)印刷適性(インキセツ性);RIテスター2分割ロール(豊栄精工製)により、油性インキTRANSGN 藍(大日本インキ化学株式会社製)0.125ccを印刷し、オートインキセッティングテスター(東洋精機株式会社製)により、セツ時間を測定した。基材として用いた上質紙を比較にして、5分未満をインキセツ性が良好と判断し、5分以上をセツ性が劣ると判断した。

【0171】(4)印刷適性(インキ転移性);RIテスター2分割ロール(豊栄精工製)により、油性インキTRANSGN 藍(大日本インキ化学株式会社製)0.125ccを印刷し、マクベス濃度計RD918(米国コルモーゲン社製)を用い、印刷部分の濃度を測定した。基材として用いた上質紙を比較にして、測定値の1.65以上をインキ転移性が良好、1.65未満を *

*インキ転移性が劣るとした。

【0172】(5)印刷適性(印後光沢);RIテスター2分割ロール(豊栄精工製)により、油性インキTRANSGN 藍(大日本インキ化学社製)0.125ccを印刷し、JIS-Z 9741に準じ、携帯用光沢計GMX-202型(村上色彩技術研究所製)を用い、印刷部分の60°/60°の光沢度を測定した。測定値75以上のものを高光沢とし、75未満は高光沢でないとした。

10 【0173】(比較例1)ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(カヤラッドR-684)100重量部を、実施例1と同様にして、被印刷材料(比較1)を作成した。印刷適性等を評価した結果、EB硬化性;1Mrad、白紙光沢度;95、インキセツ性;60分以上、インキ転移性;1.63、印後光沢度;85でありインキセツ性とインキ転移性が不十分であった。

20 【0174】(比較例2)炭素数5~9の環式構造を含む環式樹脂(A)ロジン変性フェノール樹脂(ベッカサイト1126HV)5重量部と、ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(カヤラッドR-684)95重量部からなる樹脂組成物を、実施例1と同様にして、被印刷材料(比較2)を作成した。

【0175】印刷適性等を評価した結果、EB硬化性;2Mrad、白紙光沢度;90、インキセツ性;20分、インキ転移性;1.64、印後光沢度;80であり、インキセツ性とインキ転移性が不十分であった。

30 【0176】(比較例3)ラジカル重合性不飽和2重結合を有する不飽和化合物(B)トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(カヤラッドR-684)95重量部と、乾性油(C)あまに油5重量部からなる樹脂組成物を、実施例1と同様にして、被印刷材料(比較3)を作成した。

【0177】印刷適性等を評価した結果、EB硬化性;3Mrad、白紙光沢度;95、インキセツ性;60分以上、インキ転移性;1.63、印後光沢度;85でありインキセツ性とインキ転移性が不十分であった。

40 【0178】

【表1】

| | 実 施 例 (単位:重量部) | | | | | |
|---|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| (A) 成分 A-1 A-2 A-3 A-4 A-5 A-6 | 5 | 12 | 12 | 16 | 16 | 12 |
| (B) 成分 B-1 | 94 | 84 | 84 | 78 | 78 | 84 |
| (C) 成分 C-1 | 1 | 4 | 4 | 6 | 6 | 4 |
| (D) 成分 D-1 | | | | | 1 | |
| (E) 成分 E-1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (F) 成分 F-1 | 5 | 13 | 13 | 17 | 17 | 13 |
| 基材 | 紙 | 紙 | 紙 | 紙 | 紙 | 紙 |
| 照射手段 | EB | EB | EB | EB | EB | EB |
| 被印刷材料 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |

【0179】

【表2】

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|---------------------------------|-------|-----|------|-------|-----|-----|
| | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 |
| (A) 成分 A-7 A-8 A-9 A-1 | 1 6 | 1 2 | 4 5 | 0 | 5 | 0 |
| (B) 成分 B-1 | 7 8 | 8 4 | 3 5 | 1 0 0 | 9 5 | 9 5 |
| (C) 成分 C-1 | 6 | 4 | 2 0 | 0 | 0 | 5 |
| (D) 成分 D-2 D-3 | 5 | | 4 5 | | | |
| (E) 成分 E-1 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| (F) 成分 F-1 | 1 7 | 1 3 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| 基材 | 紙 | 紙 | フィルム | 紙 | 紙 | 紙 |
| 照射手段 | EB | EB | UV | EB | EB | EB |
| 被印刷材料 | (7) | (8) | (9) | 比較1 | 比較2 | 比較3 |

【0180】

【表3】

| | 実 施 例 | | | | | |
|---------------|-------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 被印刷材料 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| 硬化性 EB (Mrad) | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| 白紙光沢度 | 9 0 | 8 8 | 8 8 | 8 8 | 8 8 | 8 8 |
| インキセット性(分) | 5 | 4 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| インキ転移性 | 1.65 | 1.65 | 1.65 | 1.68 | 1.68 | 1.68 |
| 印後光沢度 | 8 5 | 8 0 | 7 8 | 7 5 | 7 5 | 8 1 |

【0181】

【表4】

| | 実 施 例 | | | | | |
|---|-------|------|------|-------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 被印刷材料 | (7) | (8) | (9) | 比較 1 | 比較 2 | 比較 3 |
| 硬化性 EB (Mrad) UV (mJ/cm ²) | 4 | 3 | 1200 | 1 | 2 | 3 |
| 白紙光沢度 | 8 8 | 8 8 | 8 7 | 9 5 | 9 0 | 9 5 |
| インキセット性(分) | 2 | 3 | 1 | > 6 0 | 2 0 | > 6 0 |
| インキ転移性 | 1.68 | 1.67 | 1.68 | 1.63 | 1.64 | 1.63 |
| 印後光沢度 | 7 7 | 8 0 | 7 5 | 8 5 | 8 0 | 8 5 |

【0182】

* い、被印刷材料用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及

【発明の効果】本発明は、それ自体で高い光沢を有し、
 しかもオフセット印刷適性（特にインキ転移性及びイン
 キセット性）に優れ、且つ、印刷したインキの光沢が高 *

20 び該硬化性樹脂組成物から成る被印刷材料を提供でき
 る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 D 4/02
 D 2 1 H 19/24

識別記号

PDQ

庁内整理番号

F I

C 0 9 D 4/02
 D 2 1 H 1/34

技術表示箇所

PDQ
 J